

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERFAHREN ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation⁶:B01D 71/02, 53/22, B01J 35/06, B01D
39/20

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/15262

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05939

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. September 1998
(18.09.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 41 498.2	20. September 1997 (20.09.97)	DE
198 11 708.6	18. März 1998 (18.03.98)	DE
198 12 035.4	19. März 1998 (19.03.98)	DE
198 20 580.5	8. Mai 1998 (08.05.98)	DE
198 24 666.8	3. Juni 1998 (03.06.98)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CREA VIS
GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVA-
TION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772
Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PENTH, Bernd [DE/DE]; St.
Barbarastrasse 1, D-66822 Lebach (DE). HYING, Chris-
tian [DE/DE]; Münsterstrasse 32, D-46414 Rhede (DE).
HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]; Lerchenhain 84, D-48301
Nottuln (DE). SCHMIDT, Friedrich, Georg [DE/DE]; Bruk-
terer Strasse 46, D-45721 Haltern (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, NO, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.(54) Title: PERMEABLE COMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAID COMPOSITE MATERIAL, AND USE OF
THE SAME(54) Bezeichnung: STOFFDURCHLÄSSIGER VERBUNDWERKSTOFF, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND VER-
WENDUNG DES STOFFDURCHLÄSSIGEN VERBUNDWERKSTOFFES

(57) Abstract

The invention relates to a permeable composite material, a method for producing said composite material, and the use of the composite material. The inventive composite material contains essentially a porous, permeable support, another constituent having been solidified on and in or on or in said support. Said other constituent essentially contains metallic compounds with elements of the 3rd to the 6th main group. The constituent is solidified to, on or in the support by heating a suspension of the constituent suspended in a metal oxide sol applied on and in or on or in the support. The invention hereby provides a means of producing a permeable composite material in very mild conditions, either by heating strongly for a short period or by heating more moderately for a longer period. The resulting permeable composite material is excellently suited to applications in filtration and membrane technology.

(57) Zusammenfassung

Beansprucht wird ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, ein Verfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffes sowie die Verwendung dieses Verbundwerkstoffes. Der Verbundwerkstoff enthält im wesentlichen einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, auf und in oder aber auf oder in welchem eine weitere Komponente, die im wesentlichen Metallverbindungen mit Elementen der 3. bis 6. Hauptgruppe aufweist, verfestigt wurde. Das Verfestigen der Komponente am, auf oder im Träger erfolgt durch Erwärmen einer auf und in oder auf oder in den Träger gebrachten Suspension aus der in einem Metalloxidsol suspendierten Komponente. Auf diese Weise ist es möglich, unter sehr milden Bedingungen, entweder durch kurzzeitiges Erhitzen oder längeres Erwärmen, einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff herzustellen, der hervorragend zum Einsatz in der Filtrations- und Membrantechnik geeignet ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung des stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes

Beansprucht wird ein Verbundwerkstoff, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die
5 Verwendung dieses Verbundwerkstoffes.

Es ist sind verschiedene Anwendungen bekannt, bei denen Verbundwerkstoffe die Keramiken aufweisen, verwendet werden.

10 Der Vorteil der Keramik aufweisenden Verbundwerkstoffe liegt darin, daß die keramischen Beschichtungen gegenüber den meisten chemischen Substanzen, wie z.B. organischen Substanzen, chemisch inert sind und zudem überwiegend gegenüber Säuren oder Laugen beständig sind. Aus diesem Grund werden Metalle oft mit Keramiken beschichtet, um das
15 Metall vor chemischen Einflüssen zu schützen. Durch die poröse Oberfläche eines mit einer Keramik beschichteten Verbundwerkstoffes erhöht sich zudem die Abriebsfestigkeit von nachträglich aufgetragenen Lacken oder Schutzüberzügen. Keramiken selbst eignen sich aufgrund ihrer porösen Oberfläche außerdem sehr gut für den Einsatz als Membranen oder Filter.

20 Der Nachteil der Keramiken bzw. der Keramiken aufweisenden Verbundwerkstoffe ist die Sprödeheit der Keramik. Mit Keramik beschichtete Metalle sind deshalb sehr stoßempfindlich und die Keramikbeschichtung übersteht kaum eine mechanische Beanspruchung ohne daß die Oberfläche der Keramik verletzt wird. Da auch das Biegen eines solchen keramischen Verbundwerkstoffes zur Verletzung der Keramiksicht führt, sind die Anwendungsgebiete
25 solcher keramischer Verbundwerkstoffe zur Zeit noch begrenzt.

Keramische Verbundwerkstoffe werden trotz der Nachteile häufig auch in der Filtrationstechnik oder Membrantechnik eingesetzt.

30 In EP 0358 338 wird ein Verfahren beschrieben, mit welchem durch Aufbringen einer ein Metalloxidsol aufweisenden wäßrigen Lösung und Verfestigen dieser Lösung auf einer Oberfläche, vorzugsweise einer glatten Metalloberfläche, diese Oberfläche durch eine

Keramikschrift geschützt werden kann. Der wäßrigen Lösung kann zur Verbesserung der Haftung der keramischen Schicht auf der zu schützenden Oberfläche ein Metalloxidpulver und/oder ein Haftverbesserer zugesetzt werden. Das Verfahren beschreibt nicht das Aufbringen von Schichten auf stoffdurchlässige Trägermaterialien.

5

WO 96/00198 lehrt die Herstellung keramischer Schichten auf Oberflächen von diversen Materialien. Diese beschichteten Materialien können als Membranen zur Nanofiltration eingesetzt werden. Bei diesem Verfahren wird Titandioxidsol mit Aluminiumoxidpulver dispergiert, wobei Salzsäure zur Peptisierung verwendet wird.

10

US 4934139 lehrt ein Verfahren zur Herstellung keramischer Membranen für die Ultrafiltration und Mikrofiltration. Zur Herstellung solcher keramischer Membranen wird ein Sol oder eine Partikelsuspension auf einen porösen Metallträger gebracht und gesintert. Der poröse Träger kann Edelstahl-Sintermetall oder Edeltahlgewebe sein, in dessen Zwischenräume
15 Metallpartikel eingesintert wurden. Metallgewebe mit Zwischenräumen über 100 µm lassen sich ohne Einsintern von Metallpartikeln nach diesem Verfahren nicht herstellen. Das Verfahren vermeidet, daß die Suspension oder das Sol in die Zwischenräume des Trägermaterials eindringen.

20 In US 5376442 und US 5605628 wird zur Überbrückung von Zwischenräumen im Trägermaterial ein organischer Binder in die Beschichtungslösung eingearbeitet. Dieser Binder muß beim Verfestigen wieder entfernt werden, was zu Unregelmäßigkeiten in der Keramikoberfläche und/oder -struktur führen kann.

25 Ebenso wird in DE 4210413 das anorganische Pulver mit Hilfe eines polymeren Harzes fixiert. Dieses Harz muß beim Verfestigen ebenfalls wieder entfernt werden, was zu Unregelmäßigkeiten in der Keramikoberfläche und/oder -struktur führen kann.

Mit den vorgenannten Verfahren ist es nicht möglich, Keramik enthaltende Verbundwerkstoffe
30 herzustellen, die auf und in dem Trägermaterial Keramik aufweisen, ohne daß die keramische Schicht bei der Herstellung oder Anwendung Schaden nimmt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Verbundwerkstoff, der auf und in dem Träger keramische Bestandteile aufweist, und ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes zu finden.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist, einfach und kostengünstig hergestellt werden kann.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall mit zumindest
15 einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist.

- Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, der durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines Metalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische
20 Komponente und ein Sol aufweist, auf einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, und durch anschließendes, zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder im oder aber auf und im Träger verfestigt wird, erhältlich ist.

- 25 Auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß in und auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, zumindest eine Suspension gebracht wird, die zumindest eine anorganische Komponente aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist
30 und durch anschließendes, zumindest einmaliges Erwärmen die Suspension auf oder im oder auf und im Trägermaterial verfestigt wird.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Verwendung eines Verbundwerkstoffes nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 30 als Filter zur Auftrennung von Stoffgemischen.

- 5 Unter stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffen bzw. Trägern werden Materialien verstanden, die durchlässig sind für Stoffe mit einer Teilchengröße von 0,5 nm bis 500 μ m, je nach Ausführungsform des Verbundwerkstoffes bzw. Trägers. Die Stoffe können gasförmig, flüssig oder fest oder in einer Mischform dieser Aggregatzustände vorliegen.
- 10 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff hat den Vorteil, daß auf und in einem durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger anorganische Komponenten verfestigt werden können, die diesem Verbundwerkstoff gestatten stoffdurchlässige Eigenschaften zu haben, ohne daß die Beschichtung bei der Herstellung Schaden nimmt.
- 15 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff hat außerdem den Vorteil, daß er sich, obwohl er zum Teil aus Keramik besteht, auf einen Radius von bis zu 1 mm biegen läßt. Diese Eigenschaft ermöglicht eine besonders einfaches Verfahren zur Herstellung dieses Verbundwerkstoffes, da der durch Beschichten mit einer Keramik entstandene Verbundwerkstoff auf einer Rolle auf- oder abgewickelt werden kann.

20

- Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes hat außerdem den Vorteil, daß Träger mit durchbrochener Oberfläche beschichtet werden können, die eine maximale Größe der Zwischenräume von 500 μ m aufweisen. Durch die besonderen schonenden Bedingungen bei der Verfestigung der Suspension in oder auf dem Träger ist es
- 25 möglich auch Trägermaterialien zu verwenden, die keinen oder nur sehr kurz hohen Temperaturen ausgesetzt werden können.

- Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte erfindungsgemäße Verbundwerkstoff eignet sich hervorragend zur Verwendung als Filter oder Membran. Durch die Möglichkeit
- 30 auch Träger verwenden zu können, die Zwischenräume bis zu einer Größe von 500 μ m aufweisen können, kann äußerst preisgünstiges Material verwendet werden. Über die verwendete Teilchengröße in Kombination mit der Größe der Zwischenräume des verwendeten

Trägermaterials läßt sich die Porengröße und/oder Porengrößenverteilung in dem Verbundwerkstoff leicht einstellen, so daß spezielle Membranen für spezielle Anwendungen hergestellt werden können.

- 5 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne daß der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff auf diese Ausführungsart beschränkt ist.

Der erfindungsgemäße stoffdurchlässige Verbundwerkstoff weist als Basis zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger auf. Auf zumindest einer Seite des Trägers und
10 im Inneren des Trägers weist der Träger zumindest eine anorganische Komponente auf, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, zumindest einem Halbmetall oder zumindest einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7 Hauptgruppe aufweist. Unter dem Inneren eines Trägers werden in der vorliegenden Erfindung Hohlräume oder Poren in einem Träger verstanden.

15

Der erfindungsgemäße stoffdurchlässige Verbundwerkstoff kann durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende,
20 anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, und durch anschließendes, zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder in oder aber auf und in zumindest einem Träger verfestigt wird, erhalten werden.

Der erfindungsgemäße stoffdurchlässige Verbundwerkstoff kann aber auch durch
25 Gasphasenabscheidung, Imprägnation oder Copräzipitation erhalten werden.

Erfindungsgemäß kann der stoffdurchlässige Verbundwerkstoff für Gase, Ionen Feststoffe oder Flüssigkeiten durchlässig sein, wobei der Verbundwerkstoff für Teilchen mit einer Größe von 0,5 nm bis 10 µm durchlässig sein kann.

30

Erfindungsgemäß kann der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger Zwischenräume mit einer Größe von 0,02 bis 500 µm aufweisen. Die Zwischenräume können Poren, Maschen,

Löcher, Kristallgitterzwischenräume oder Hohlräume sein. Der Träger kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Die Träger, welche die vorgenannten

5 Materialien aufweisen können, können durch eine chemische, thermische oder einer mechanischen Behandlungsmethode oder einer Kombination der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weist der Verbundwerkstoff einen Träger, der zumindest ein Metall, eine Naturfaser oder einen Kunststoff aufweist auf, der nach zumindest einer mechanischen Verformungstechnik bzw. Behandlungsmethode, wie z.B. Ziehen,

10 Stauchen, Walken, Walzen, Recken oder Schmieden modifiziert wurde. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff zumindest einen Träger, der zumindest verwobene, verklebte, verfilzte oder keramisch gebundene Fasern, oder zumindest gesinterte oder verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist, auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführung kann ein perforierter Träger verwendet werden. Stoffdurchlässige Träger können

15 auch solche sein, die durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung stoffdurchlässig werden oder gemacht worden sind.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen

20 Substanzen, Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z.B. Asbest, Glasfasern, Kohlefasern, Metalldrähte, Stahldrähte, Steinwollfasern, Polyamidfasern, Kokosfasern, beschichtete Fasern, aufweist. Vorzugsweise werden Träger verwendet, die verwobene Fasern aus Metall oder Legierungen aufweist. Als Fasern aus Metall können auch Drähte dienen. Ganz besonders bevorzugt weist

25 der Verbundwerkstoff einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Stahl oder Edelstahl, wie z.B. aus Stahldrähten, Stahlfasern, Edelstahldrähten oder Edelstahlfasern durch Weben hergestellte Gewebe, aufweist, welches vorzugsweise Maschenweite von 5 bis 500 µm, besonders bevorzugt Maschenweiten von 50 bis 500 µm und ganz besonders bevorzugt Maschenweiten von 70 bis 120 µm, aufweist.

30

Der Träger des Verbundwerkstoffes kann aber auch zumindest ein Streckmetall mit einer Porengröße von 5 bis 500 µm aufweisen. Erfindungsgemäß kann der Träger aber auch

zumindest ein körniges, gesintertes Metall, ein gesintertes Glas oder ein Metallvlies mit einer Porenweite von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm, aufweisen.

- Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff weist vorzugsweise zumindest einen Träger auf, der
- 5 zumindest Aluminium, Silicium, Cobalt, Mangan, Zink, Vanadium, Molybdän, Indium, Blei, Wismuth, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin, Edelstahl, Stahl, Messing, eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder Ti beschichtetes Material aufweist.
- 10 Die im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff vorhandene anorganische Komponente kann zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle, Halbmetalle oder Mischmetalle zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis
- 15 5. Hauptgruppe oder zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweisen, wobei diese Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25 µm aufweisen. Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al
- 20 oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf. Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge oder Ga, wie z.B. TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, Y₂O₃, BC, SiC, Fe₃O₄, SiN, SiP, Nitride, Sulfate, Phosphide, Silicide, Spinelle oder Yttriumaluminiumgranat, oder eines dieser der Elemente selbst auf. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-
- 25 5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolysierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser,

aufweisen.

Vorzugsweise liegt zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 260 bis 10000 nm vor.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen zumindest einer anorganischen Komponente aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest zwei anorganischen Komponenten aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von 1:1 bis 1:10000, vorzugsweise von 1:1 bis 1:100 betragen.
- 10 Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01:1 bis 1:0,01 betragen.

- Die Stoffdurchlässigkeit des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes wird durch die Korngröße der verwendeten zumindest einen anorganischen Komponente auf Teilchen mit
- 15 einer bestimmten maximalen Größe begrenzt.

- Die eine anorganische Komponente aufweisende Suspension, über welche der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff erhältlich ist, kann zumindest eine Flüssigkeit, ausgewählt aus Wasser, Alkohol und Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten
- 20 aufweisen.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes kann dieser, ohne Zerstörung der im Inneren des Trägers und/oder auf dem Träger verfestigten anorganischen Komponente, biegsam ausgeführt sein. Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße
- 25 Verbundwerkstoff auf einen kleinsten Radius von bis zu 1 mm biegsam.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes wird in und auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen

Träger, zumindest eine Suspension gebracht, die zumindest eine anorganische Komponente, aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, aufweist und durch zumindest einmaliges Erwärmen wird die Suspension auf oder im oder auf und im
5 Trägermaterial verfestigt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es vorteilhaft sein, die Suspension auf und in oder aber auf oder in zumindest einen Träger durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen zu bringen.

10

Der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger auf den oder in den oder aber auf den und in den zumindest eine Suspension gebracht wird kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen, Verbundwerkstoffen oder aus zumindest einer
15 Kombination dieser Materialien aufweisen. Als stoffdurchlässige Träger können auch solche verwendet werden, die durch Behandlung mit Laserstrahlen oder Ionenstrahlen stoffdurchlässig gemacht wurden. Vorzugsweise werden als Träger Gewebe aus Fasern oder Drähten der oben angegeben Materialien, wie z.B. Metallgewebe oder Kunststoffgewebe verwendet.

20 Die verwendete Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Metalloxiid, zumindest ein Halbmetalloxiid oder zumindest ein Mischmetalloxiid oder eine Mischung dieser Sole aufweisen kann, kann durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt werden.

25 Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, vorzugsweise zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit zumindest einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gas erhalten, wobei es vorteilhaft sein kann, wenn als Flüssigkeit z.B. Wasser, Alkohol oder eine Säure, als Feststoff Eis oder als Gas Wasserdampf oder zumindest eine Kombination dieser
30 Flüssigkeiten, Feststoffe oder Gase eingesetzt wird. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolisierende Verbindung wird

vorzugsweise zumindest ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat, eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung, besonders bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung, ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y oder der Lanthanoiden und Actinoiden, wie z.B. Titanalkoholate, wie z.B. Titanisopropylat, Siliziumalkoholate, Zirkoniumalkoholate, oder ein Metallnitrat, wie z.B. Zirkoniumnitrat, hydrolisiert.

Es kann vorteilhaft sein, die Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen mit zumindest dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, durchzuführen.

Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60 %-igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden

Es können nicht nur Sole verwendet werden, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, sondern auch handelsübliche Sole, wie z.B. Titannitratsol, Zirkonnitratsol oder Silicasol.

Es kann vorteilhaft sein, wenn zumindest eine anorganische Komponente, welche eine Korngröße von 1 bis 10000 nm aufweist, in zumindest einem Sol suspendiert wird. Vorzugsweise wird eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und Metallmischverbindungen mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, suspendiert. Besonders bevorzugt wird zumindest eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung aus den Oxiden der Nebengruppenelemente oder den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe, vorzugsweise Oxide ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi, wie z.B. Y_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 aufweist, suspendiert. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-

5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolysierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Methylsiliciums Sesquioxid-Gläser, aufweisen.

5

Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente das 0,1 bis 500-fache der eingesetzten hydrolisierten Verbindung.

10 Durch die geeignete Wahl der Korngröße der suspendierten Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe der Poren, Löcher oder Zwischenräume des durchbrochenen stoffdurchlässigen Trägers, aber auch durch die Schichtdicke des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sowie das anteilige Verhältnis Sol-Lösungsmittel-Metalloxid läßt sich die Reißfreiheit im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff optimieren.

15 Bei der Verwendung eines Maschengewebes mit einer Maschenweite von z.B. 100 µm können zur Erhöhung der Reißfreiheit vorzugsweise Suspensionen verwendet werden, die eine suspendierte Verbindung mit einer Korngröße von mindestens 0,7 µm aufweist. Im allgemeinen sollte das Verhältnis Korngröße zu Maschen- bzw. Porengröße von 1:1000 bis 50 1000 betragen. Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann vorzugsweise eine Dicke
20 von 5 bis 1000 µm, besonders bevorzugt von 50 bis 150 µm, aufweisen. Die Suspension aus Sol und zu suspendierenden Verbindungen weist vorzugsweise ein Verhältnis Sol zu zu suspendierenden Verbindungen von 0,1:100 bis 100:0,1, vorzugsweise von 0,1:10 bis 10:0,1 Gewichtsteilen auf.

25 Erfindungsgemäß kann die auf oder im oder aber auf und im Träger vorhandenen Suspension durch Erwärmen dieses Verbundes auf 50 bis 1000 °C verfestigt werden. In einer besonderen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 10 min. bis 5 Stunden einer Temperatur von 50 bis 100 °C ausgesetzt. In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 1 Sekunde bis 10
30 Minuten einer Temperatur von 100 bis 800 °C ausgesetzt.

Das erfindungsgemäße Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft,

Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme, erfolgen. In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen des Verbundes unter Nutzung des Trägermaterials als elektrische Widerstandheizung erfolgt. Zu diesem Zweck kann über zumindest zwei Kontakte der Träger
5 an eine Stromquelle angeschlossen werden. Je nach Stärke der Stromquelle und Höhe der abgegebenen Spannung heizt sich der Träger bei eingeschaltetem Strom auf und die in und auf seiner Oberfläche vorhandene Suspension kann durch diese Erwärmung verfestigt werden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 kann das Verfestigen der Suspension dadurch erreicht werden, daß die Suspension auf oder in oder aber auf und in einen vorgewärmten Träger gebracht wird und somit direkt nach dem Aufbringen verfestigt wird.

In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann
15 vorteilhaft sein, daß zumindest ein Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 1 m/s zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf oder in oder auf und in den Träger bringt und zumindest eine weitere Apparatur, welche das zum Verfestigen der Suspension auf oder in oder auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, durchläuft und der so hergestellte Verbundwerkstoff auf einer zweiten Rolle
20 aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff im Durchlaufverfahren herzustellen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, wenn auf einen Träger, der ein Verbundwerkstoff, ein erfindungsgemäßer
25 Verbundwerkstoff oder ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbundwerkstoff sein kann, eine keramische oder anorganische Schicht aufgebracht wird. Dies kann zum Beispiel dadurch erfolgen, daß eine grüne (ungesinterte) Keramikschicht oder eine anorganische Schicht, die z.B. auf einer Hilfsfolie vorliegt, auf den Träger auflaminiert wird oder daß der Verbundwerkstoff mit einer weiteren Suspension wie oben beschrieben
30 behandelt werden kann. Dieser Verbund kann durch Aufheizen, z.B. durch Infrarotstrahlung oder einen Ofen, verfestigt werden.

Die verwendete grüne Keramischicht weist vorzugsweise nanokristallines Pulver von zumindest einem Halbmetall- oder Metalloxid, wie z.B. Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumdioxid, auf. Die grüne Schicht kann außerdem einen organischen Binder aufweisen.

- 5 Durch die Verwendung einer grünen Keramischicht ist es auf einfache Weise möglich den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff mit einer zusätzlichen keramischen Schicht auszustatten, die je nach verwendeter Größe des nanokristallinen Pulvers, die Stoffdurchlässigkeit des so hergestellten Verbundwerkstoffes auf kleinste Partikel begrenzt.
- 10 Vorzugsweise weist die grüne Schicht nanokristallines Pulver mit einer Korngröße von 1 bis 1000 nm auf. Wird nanokristallines Pulver mit Korngrößen von 1 bis 10 nm eingesetzt, so weist der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff auf den eine zusätzliche keramische Schicht aufgebracht wurde eine Stoffdurchlässigkeit für Teilchen mit einer Größe auf, die der Korngröße des verwendeten Pulvers entspricht. Wird nanokristallines Pulver mit einer Größe
- 15 über 10 nm eingesetzt, so wird die keramische Schicht für Teilchen durchlässig, die halb so groß wie die Teilchen des eingesetzten nanokristallinen Pulvers sind.

- Durch das erfindungsgemäße Aufbringen zumindest einer weiteren anorganischen Schicht oder Keramischicht erhält man einen erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff, der einen
- 20 Porengradienten aufweist. Zudem ist es durch mehrmaliges Aufbringen einer Schicht möglich, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einer bestimmten Porengröße auch solche Träger zu verwenden, deren Poren- bzw. Maschenweite zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes mit der geforderten Porengröße nicht geeignet ist. Dies kann z.B. der Fall sein, wenn ein Verbundwerkstoff mit einer Porengröße von 0,25 μm unter Verwendung eines Trägers mit
- 25 einer Maschenweite von über 300 μm hergestellt werden soll. Zum Erhalt eines solchen Verbundwerkstoffes kann es vorteilhaft sein, auf den Träger zuerst zumindest eine Suspension zu bringen, die geeignet ist Träger mit einer Maschenweite von 300 μm zu behandeln, und diese Suspension nach dem Aufbringen zu verfestigen. Der auf diese Weise erhaltene Verbundwerkstoff kann nun als Träger mit einer geringeren Maschen- bzw. Porengröße
- 30 eingesetzt werden. Auf diesen Träger kann z.B. eine weitere Suspension aufgebracht werden, die z.B. eine Verbindung mit einer Korngröße von 0,5 μm aufweist.

Die Rißunempfindlichkeit bei Verbundwerkstoffen mit großen Maschen- bzw. Porenweiten kann auch dadurch verbessert werden, daß Suspensionen auf den Träger aufgebracht werden, die zumindest zwei suspendierte Verbindungen aufweisen. Vorzugsweise werden zu suspendierende Verbindungen verwendet, die ein Korngrößenverhältnis von 1:1 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1:1,5 bis 1:2,5 aufweisen. Der Gewichtsanteil von der Korngößenfraktion mit der kleineren Korngröße sollte einen Anteil von höchstens 50 %, vorzugsweise von 20 % und ganz besonders bevorzugt von 10 %, an dem Gesamtgewicht der eingesetzten Korngrößenfraktionen nicht überschreiten.

- 10 Trotz des Aufbringens einer zusätzlichen Keramikschicht bzw. anorganischen Schicht auf den Träger kann der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff biegsam sein.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann auch dadurch hergestellt werden, daß ein Träger, der z.B. ein erfindungsgemäßer Verbundwerkstoff oder ein anderes geeignetes Trägermaterial sein kann, auf einen zweiten Träger, der aus dem selben Material wie der erste Träger oder einem anderen Material oder aus zwei Trägern unterschiedlicher Stoffdurchlässigkeit bzw. Porosität bestehen kann, gelegt wird. Zwischen die beiden Trägermaterialien kann ein Spacer, ein Drainagematerial oder ein anderes zur Ableitung von Stoffen geeignetes Material, z.B. eine Gewebeverbund eingelegt werden. Die Kanten der beiden Träger werden, z.B. durch Löten, Schweißen oder Kleben miteinander verbunden. Das Kleben kann mit handelsüblichen Klebern oder Klebeband erfolgen. Auf so vorbereiteten Trägerverbund kann die Suspension auf die oben beschriebenen Weisen aufgebracht werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsart können die aufeinander gelegten Träger, zwischen denen zumindest ein Spacer, ein Drainagematerial oder ähnliches angeordnet sein kann, vor oder nach, vorzugsweise nach dem Verbinden der Kanten der Träger, aufgerollt werden. Durch verwenden dicker oder dünner Klebebänder zum Verbinden der Kanten der Träger kann der Abstand zweier beim Aufrollen übereinanderliegender Trägerverbunde beeinflusst werden. Auf solche gewickelten Trägerverbunde kann eine wie oben beschriebene Suspension, z.B. durch Tauchen in eine Suspension, aufgebracht werden. Mit Hilfe von Druckluft läßt sich nach dem Tauchen der Trägerverbund von überschüssiger Suspension befreien. Die auf den Trägerverbund aufgebrachte Suspension läßt sich wie oben beschrieben

verfestigen. Ein so hergestellter Verbundwerkstoff kann als formselektive Membran in einem Wickelmodul verwendet werden.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der erwähnte Trägerverbund auch dadurch hergestellt werden, daß jeweils von einer Rolle zwei Träger und wenn vorgesehen zumindest ein Spacer abgerollt werden, und dann übereinander gelegt werden. Das Verbinden der Kanten der Träger kann wiederum durch Löten, Schweißen, Kleben oder durch andere geeignete Verfahren zum Verbinden von flachen Körpern erfolgen. Auf den so hergestellten Trägerverbund kann dann die Suspension aufgebracht werden. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, daß der Trägerverbund mit der Suspension besprüht oder bestrichen wird oder daß der Trägerverbund durch eine Wanne geführt wird, in der die Suspension vorhanden ist. Die Aufgebrachte Suspension wird nach einer der vorgenannten Methoden verfestigt. Der so hergestellte Verbundwerkstoff kann auf eine Rolle aufgewickelt werden. Auf einen so beschriebenen Werkstoff kann durch nochmaliges Aufbringen und Verfestigen einer weiteren Suspension eine weitere anorganische Schicht auf- und/oder eingebracht werden. Durch die Verwendung verschiedener Suspensionen lassen sich die Materialeigenschaften je nach Wunsch bzw. je nach Verwendungszweck einstellen. Es können auf diesen Verbundwerkstoff nicht nur weitere Suspensionen aufgebracht werden, sondern auch ungesinterte keramische und/oder anorganische Schichten, die durch Auflaminieren wie oben beschrieben erhältlich sind. Die beschriebene Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich betrieben werden. Ein so hergestellter Verbundwerkstoff kann als formselektive Membran in einem Flachmodul verwendet werden.

Der Träger im Verbundwerkstoff kann, je nach verwendetem Trägermaterial, wieder entfernt werden, so daß ein keramischer Werkstoff entsteht, der keinerlei Trägermaterial mehr aufweist. Wird als Trägermaterial z.B. ein Naturstoff, wie z.B. ein Baumwollvlies verwendet, so kann dieses in einem geeigneten Reaktor durch Oxidation aus dem Verbundwerkstoff entfernt werden. Ist als Trägermaterial ein Metall, wie z.B. Eisen verwendet worden, so kann dieser Träger durch Behandeln des Verbundwerkstoffes mit Säuren, vorzugsweise mit konzentrierter Salzsäure, aus dem Verbundwerkstoff herausgelöst werden. Bestand der Verbundwerkstoff außerdem aus Zeolith, so lassen sich flache Zeolith-Formkörper herstellen, die für die

formselektive Katalyse geeignet sind.

Es kann vorteilhaft sein, den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff als Träger für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes zu verwenden.

5

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann als Filter oder Membran zur Auftrennung von Stoffgemischen verwendet werden. Insbesondere kann der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff als Filter zur Auftrennung von Flüssigkeitsgemischen, Gasgemischen, zumindest eine Flüssigkeit und zumindest ein Gas enthaltenden Gemischen, zumindest einen
10 Feststoff und zumindest eine Flüssigkeit enthaltenden Gemischen und zumindest ein Gas und zumindest einen Feststoff oder zumindest eine Flüssigkeit oder ein Gas enthaltenden Gemischen eingesetzt werden.

Da der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff relativ robust ist kann er auch als Filter oder
15 Membran in druckbetriebenen Auftrennprozessen verwendet werden.

Besonders vorteilhaft kann der Verbundwerkstoff als Membran zur Mikrofiltration, Ultrafiltration oder Nanofiltration eingesetzt werden.

20 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann auch als Diaphragma oder Batterieseparator eingesetzt werden.

Je nach Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes kann dieser in katalytischen Prozessen verwendet werden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der
25 Verbundwerkstoff einen Träger oder eine anorganische Komponente aufweist, die katalytische Eigenschaften besitzen, wie z.B. Träger aus Edelmetallgeweben wie z.B. Platinnetze oder z.B. katalytisch aktive Zeolithe als anorganische Komponente.

Es kann vorteilhaft sein, bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens mit
30 zumindest einer weiteren bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens zu kombinieren. Ebenso kann es vorteilhaft sein, bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes mit zumindest einer weiteren besonderen

Ausführungsart oder -form des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes zu kombinieren. Dem Fachmann erschließen sich mit Kenntnis der vorliegenden Erfindung weitere Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens, des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes und/oder weitere Verwendungsmöglichkeiten für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. den
5 erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

10 Beispiel 1.1

120g Titanetraaisopropylat werden mit 140g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100g 25 %-ige Salzsäure wird bis zu Klarwerden der Phase gerührt und 280g Aluminiumoxid des Typs
15 CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Die Suspension wird anschließend verwendet.

Beispiel 1.2

20 80 g Titanetraaisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension wird anschließend verwendet.

25 Beispiel 1.3

90 g Titanisopropylat werden mit 40 g Ethanol versetzt und mit 10 g Wasser hydrolysiert. Das dabei ausfallende Gel wird mit 80 g einer 30 %-igen Schwefelsäure peptisiert und nach vollständigem Auflösen des Gels werden 30 g Aluminiumoxid der Fa. Degussa zugegeben und
30 bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend verwendet werden.

Beispiel 1.4

20 g Aluminiumtriisopropylat werden in 10 g Ethanol vorgelegt und mit 5 g Wasser hydrolysiert. Das entstehende Gel wird mit 45 g Salpetersäure (15 %-ig) peptisiert und bis
5 zum vollständigen Auflösen des Gels gerührt. Nach Zugabe von 60 g Vanadiumpentoxid der Fa. Aldrich und rühren bis zur vollständigen Lösung der Agglomerate kann die Suspension eingesetzt werden.

Beispiel 1.5

10 20 g Zirkoniumtetrakisopropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 60 g Zeolith Y (Typ CBV 780 der Fa. Zeolyst) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt und diese Suspension eingesetzt.

15 Beispiel 1.6

20 g Zirkoniumtetrakisopropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 10 g Zirkoniumdioxid der Fa. Degussa (Teilchengröße
20 50 nm) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt und diese Suspension eingesetzt.

Beispiel 1.7

20 g Zirkoniumtetrakisopropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende
25 Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 60 g Korundpulver der Teilchengröße 10 Mikrometer (Amperit, HC Stark) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt und diese Suspension eingesetzt.

30 Beispiel 1.8

40 g Titanisopropylat und 30 g Methyltriethoxysilan werden mit 60 g Ethanol versetzt und mit

10 g Wasser hydrolysiert. Das dabei ausfallende Gel wird mit 60 g einer 30 %-igen Salzsäure peptisiert und nach vollständigem Auflösen des Gels werden 90 g amorphe mikroporöse Mischoxide (vgl. DE 19545042) zugegeben und bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend verwendet werden.

5

Beispiel 1.9

70 g Tetraethoxysilan werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g amorpher Kieselsäure oder amorphem Siliciumdioxids der Fa. Degussa bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt und die Suspension wird anschließend verwendet.

15

Beispiel 1.10

80 g Titantetraisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 20 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) und 40 g Titandioxids in der Anatase-Form wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt und die Suspension wird anschließend verwendet.

20

Beispiel 1.11

40 g Titantetraisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 60 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Zinnoxid der Fa. Aldrich wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt die Suspension wird anschließend verwendet.

25

Beispiel 1.12

30

80 g Titantetraisopropylat werden mit 40 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salzsäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum

Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 200 g Titandioxid der Fa. Bayer wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt die Suspension wird anschließend verwendet.

Beispiel 1.13

5

120 g Titantetraisopropylat werden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25 %-ige Salpetersäure wird bis zu Klarwerden der Phase gerührt und 280 g Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum
10 Auflösen der Aggregate gerührt. Die Suspension wird anschließend verwendet.

Beispiel 1.14

20 g Titantetraisopropylat und 120 g Titanhydroxid-hydrat (S500-300, Versuchsprodukt der
15 Fa. Rhone- Poulenc wurden mit 45 g Wasser hydrolysiert bzw. gelöst und mit 50 g einer 25 %-igen Salzsäure peptisiert. Nach Klarwerden und Zugabe von 300 g Aluminiumoxid (7988 E330, der Fa. Norton Materials) und 50 g Eisen(III)chlorid wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

20 Beispiel 1.15

6 g Titantetrachlorid wurden mit 10 g einer 25 %-igen Salzsäure hydrolysiert. Nach Klarwerden und Zugabe von 13 g Aluminiumoxid (7988 E330, der Fa. Norton Materials) und 2 g Rhutheniumchlorid wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension
25 kann anschließend verwendet werden.

Beispiel 1.16

20 g Zirkonnitratsol (30 %ig der Fa. MEL Chemicals wurden mit 150 g Wasser , 25 g
30 Titandioxid (Finntianx 78173 der Fa. Kemira Pigments und 210 g Glasmehl (HK, der Fa. Robert Reidt) verrührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

Beispiel 1.17

10 g Zirkonnitratsol (30 %-ig der Fa. MEL Chemicals und 50 g Titandioxid-Filterkuchen-
Versuchsprodukt der Fa. Sachtzleben wurden mit 150 g Wasser , 290 g Aluminiumoxid 713-
5 40 RA der Fa Nabaltec bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension kann
anschließend verwendet werden.

Beispiel 1.18

10 100 g Silicasol (Levasil 200, der Fa. Bayer AG) wurden mit 180 g Aluminiumoxid AA07 der
Fa Sumitomo Chemical bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension kann
anschließend verwendet werden.

Beispiel 1.19

15

50 g Titantetraethoxylat wurden mit 270 g Wasser hydrolysiert und mit 30 g Salpetersäure (25
%-ig) peptisiert. Anschließend wurden 100 g Ethanol und 350 g CT 2000 SG der Fa. Alcoa
zugegeben und verrührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

20 Beispiel 2.1

Eine Suspension nach Beispiel 1.13 wird auf ein Quadratmaschengewebe mit einer
Maschenweite von 90 µm aufgerakelt und durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur
von 450 °C aufwies, innerhalb von 7 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Verbundwerkstoff
25 erhalten der als Mikrofiltrationsmembran mit einer Porenweite von 0,2 bis 0,4 µm eingesetzt
werden kann. Der Verbundwerkstoff ist bis auf einen Radius von 2 mm biegsam, ohne daß der
Verbundwerkstoff zerstört wird.

Beispiel 2.2

30

Eine Suspension nach Beispiel 1.2 wurde auf einen wie in Beispiel 2.1 beschriebenen
Verbundwerkstoff durch Aufrollen mit einer Schichtdicke von 10 µm aufgetragen. Das

Verfestigen der Suspension erfolgte wiederum durch Beblasen des Verbundes mit 450 °C heißer Luft für eine Dauer von 5 sec. Es wurde ein Verbundwerkstoff erhalten, der als Nanofiltrationsmembran eingesetzt werden kann und der eine Porenweite von 30 - 40 nm aufwies.

5

Beispiel 2.3

Eine Suspension nach Beispiel 1.10 wurde auf die Innenseite eines gesintertes Metallrohres mit einer Porengröße von 250 µm gesprüht. Das Trocknen der Suspension erfolgte durch ca. 6
10 Sekunden langes Durchblasen des Rohres mit 450 °C heißer Luft. Auf diese Weise wurde eine durch UV-Licht anregbare katalytische Schicht in das Rohrinne gebracht, die sich für den Abbau organischer Bestandteile in Wasser eignet.

Beispiel 2.4

15

Ein keramisches Trägerrohr für Filtrationszwecke (7-Kanal-Titandioxid/Aluminiumdioxidrohr mit einer Länge von 300 mm und einer Porenweite von 4 µm) der Firma CTI wurde in eine Suspension nach Beispiel 1.4 für 10 Sekunden gefüllt. Nach der Trocknung bei 450 °C für 10 Minuten wurde ein mit einer porösen, für Oxidationsreaktionen katalytisch aktiven Schicht
20 ausgestattetes keramisches Trägerrohr erhalten, welches in der Katalyse verwendet werden kann.

Beispiel 2.5

25 Auf GORE-TEX®, eine gereckte Polymermembran der Fa. Gore wurde durch Aufrollen eine Suspension nach Beispiel 1.8 aufgebracht. Die Trocknung erfolgte dadurch, daß der Verbund aus Suspension und Träger in einem Ofen für 30 min. einer Temperatur von 80 °C ausgesetzt wurde. Es ist mit diesem Verfahren erstmals gelungen einen Verbundwerkstoff herzustellen, der aus einer hydrophoben Membran und auf- bzw. eingebrachten Metalloxiden besteht. Dieser
30 Verbundwerkstoff kann ebenfalls in der Filtrationstechnik eingesetzt werden.

Beispiel 2.6

Durch Einpressen einer Suspension nach Beispiel 1.5 in ein Wollvlies und anschließender Trocknung dadurch, daß der Verbund aus Vlies und Suspension in einem Ofen für 120 min. einer Temperatur von 60 °C ausgesetzt wurde, wurde ein Zeolith-Formkörper als Verbundwerkstoff erhalten, der für die formselektive Katalyse geeignet ist. Die Träger lassen
5 sich, nach Einbau in geeignete Reaktoren, durch Oxidationsprozesse wieder entfernen.

Beispiel 2.7

Eine keramische Mikrofiltrationsmembran (α -Al₂O₃, Typ 19/3.3) der Firma Atech wurde in
10 eine Suspension nach Beispiel 1.6 getaucht. Die anschließende Trocknung erfolgte durch Beblasen des Verbundes aus Suspension und keramischer Membran mit 450 °C heißer Luft für 10 Minuten. Es wurde eine Filtrationsmembran erhalten, die einen Porenradius von 4 nm aufweist.

15 Beispiel 2.8

Auf eine poröse Polyethylenfolie wurde durch Aufrollen eine Suspension nach Beispiel 1.8 aufgebracht. Die Trocknung erfolgte dadurch, daß der Verbund aus Suspension und Träger in einem Ofen für 30 min. einer Temperatur von 80 °C ausgesetzt wurde. Es ist mit diesem
20 Verfahren erstmals gelungen einen Verbundwerkstoff herzustellen, der aus einer hydrophoben Membran und auf- bzw. eingebrachten Metalloxiden besteht. Dieser Verbundwerkstoff kann ebenfalls in der Filtrationstechnik eingesetzt werden.

Beispiel 3.1

25

Auf einen als Träger verwendeten, wie in Beispiel 2.1 hergestellten Verbundwerkstoff, wird durch Aufstreichen eine wie in Beispiel 1.13 hergestellte Suspension aufgebracht, wobei statt Aluminiumoxid des Typs CT3000SG die gleiche Menge eines Aluminiumoxid mit einer Korngröße von 250 nm (Permalox, Alcoa) verwendet wurde. Durch Beblasen mit heißer Luft,
30 die eine Temperatur von 450 °C aufwies, wurde die Suspension innerhalb von 2 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Verbundwerkstoff erhalten, der als Mikrofiltrationsmembran mit einer Porenweite von 0,15 µm eingesetzt werden kann. Der

Verbundwerkstoff ist bis auf einen Radius von 2 mm biegsam, ohne daß der Verbundwerkstoff zerstört wird

Beispiel 3 2

5

Auf einen als Träger verwendeten, wie in Beispiel 2.1 hergestellten Verbundwerkstoff, wurde eine ungesinterte Schicht aus nanokristallinem Zirkoniumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 nm, eingebettet in eine und Polyvinylalkoholfolie, die durch Aufrakeln einer 10 %-igen Lösung von Polyvinylalkohol der Fa. Sigma (MW 100000) in Wasser
10 hergestellt wurde, auflaminiert und innerhalb einer Minute mittels Infrarotstrahlung verfestigt. Man erhält einen biegsamen Verbundwerkstoff, der eine Stoffdurchlässigkeit für Teilchen mit einer Größe von 4 bis 6 nm aufweist.

Beispiel 3 3

15

Auf einen als Träger verwendeten, wie in Beispiel 2.1 hergestellten Verbundwerkstoff, wurde durch Aufstreichen eine wie in Beispiel 1.1 hergestellte Suspension aufgebracht, wobei statt Aluminiumoxid des Typs CT3000SG eine Mischung eines Aluminiumoxids mit einer
Korngöße von 450 nm (A16, Alcoa) und 1,2 µm (CT3000SG, Alcoa) im Gewichtsverhältnis
20 20 80 verwendet wurde. Durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450 °C aufwies, wurde die Suspension innerhalb von 2 Sekunden getrocknet. Es wurde ein flächiger Verbundwerkstoff erhalten, der als Mikrofiltrationsmembran mit einer Porenweite von 0,012 µm eingesetzt werden kann. Der Verbundwerkstoff ist bis auf einen Radius von 2 mm biegsam, ohne daß der Verbundwerkstoff zerstört wird.

Patentansprüche:

1. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist.
2. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, der durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder im oder aber auf und im Träger verfestigt wird, erhältlich ist.
3. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff für Gase, Feststoffe oder Flüssigkeiten durchlässig ist.
4. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff für Teilchen mit einer Größe von 0,5 nm bis 10 µm durchlässig ist.
5. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger Zwischenräume mit einer Größe von 0,02 bis 500 µm aufweist.
6. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser

Materialien, aufweist.

7. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß der Träger mit zumindest einer Methode, ausgewählt aus thermischer, mechanischer
5 und chemischer Behandlung oder einer Kombination dieser Behandlungsarten modifiziert
wurde.
8. Verbundwerkstoff, nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß der Träger zumindest ein Metall oder eine Naturfaser oder einen Kunststoff aufweist
10 und nach zumindest einer mechanischen Verformungstechnik ausgewählt aus Ziehen,
Stauchen, Walzen, Recken und Schmieden modifiziert wurde.
9. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
daß der Träger zumindest verwobene oder verfilzte oder keramisch gebundene Fasern,
15 oder zumindest gesinterte Kugeln oder Partikel aufweist.
10. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
daß der Träger perforiert ist.
- 20 11. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
daß der stoffdurchlässige Träger durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung
stoffdurchlässig gemacht wurde.
12. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
25 daß der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Glas,
Metallen, Legierungen, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen,
Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser
Materialien aufweist.
- 30 13. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet,
daß der Träger zumindest verwobene Fasern aus Metall oder Legierungen aufweist.

14. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zumindest ein Gewebe aus Stahl aufweist.
15. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zumindest ein Gewebe mit einer Maschenweite von 5 bis 500 µm aufweist.
16. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zumindest ein Streckmetall mit einer Maschenweite von 5 bis 500 µm aufweist.
17. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein gesintertes Metall, ein Sinterglas oder ein Metallvlies mit einer Porenweite von 0,1 bis 500 µm aufweist.
18. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zumindest Aluminium, Silicium, Cobalt, Mangan, Zink, Vanadium, Molybdän, Indium, Blei, Wismuth, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin, Edelstahl, Stahl oder Messing oder eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder Ti beschichtetes Material aufweist.
19. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe oder zumindest einer Mischung dieser Verbindungen aufweisende anorganische Komponente zumindest eine Verbindung der Nebengruppenelemente und der Elemente der 3. bis 5. Hauptgruppe oder aber zumindest ein Verbindung der Nebengruppenelemente oder der Elemente der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweist, wobei die Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25 µm aufweisen.
20. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Verbindung aus zumindest einem Metall, zumindest einem Halbmetall oder zumindest einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe

oder einer Mischungen dieser Verbindungen aufweisende anorganische Komponente, zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen aufweist.

21. Verbundwerkstoff nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, oder Ga oder zumindest eines dieser Elemente aufweist.
22. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe aufweist.
23. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, aufweist.
24. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest einer anorganischen Komponente aufweist.
25. Verbundwerkstoff nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff ein Korngrößenverhältnis von 1:1 bis 1:100 aufweist.
26. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff ein Mengenverhältnis der

Korngrößenfraktionen von 0,01 zu 1 bis 1 zu 0,01 aufweist.

27. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffdurchlässigkeit des Verbundwerkstoffes durch die Korngröße der verwendeten anorganischen Komponente auf Teilchen mit einer bestimmten maximalen Größe begrenzt werden kann.
28. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension zumindest eine Flüssigkeit, ausgewählt aus Wasser, Alkohol und Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten aufweist.
29. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff biegsam ist.
30. Verbundwerkstoff nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff auf einen kleinsten Radius von bis zu 1 mm biegsam ist.
31. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger zumindest eine Suspension gebracht wird, die zumindest eine anorganische Komponente aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe und ein Sol aufweist, und daß die Suspension durch zumindest einmaliges Erwärmen auf oder im oder aber auf und im Trägermaterial verfestigt wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension auf und in oder aber auf oder in zumindest einen Träger durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen gebracht wird.
33. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, daß ein durchbrochener und stoffdurchlässiger Träger der ein Material, ausgewählt aus

Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien aufweist, verwendet wird.

- 5 34. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Metalloxidsol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole aufweist durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt wird.
- 10 35. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Sole durch Hydrolisieren zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit einer Flüssigkeit, einem Gas oder einem Feststoff erhalten werden.
- 15 36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigkeit, Gas oder Feststoff zur Hydrolyse der Metallverbindung Wasser, Wasserdampf, Eis, Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen eingesetzt wird.
- 20 37. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 35 oder 36, dadurch gekennzeichnet, daß die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder in eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten gegeben wird.
- 25 38. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 35 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Metallnitrat, Metallchlorid, Metallcarbonat, eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung hydrolisiert wird.
- 30 39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Alkoholatverbindungen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y oder zumindest ein Metallnitrat, Metallcarbonat oder Metallhalogenid ausgewählt aus den Metallsalzen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y hydrolisiert wird.

40. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen mit zumindest dem halben Molverhältnis Wasser, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe der hydrolisierbaren Verbindung, durchgeführt wird.
- 5
41. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolisierte Verbindung mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure behandelt wird.
- 10 42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß die organische oder anorganische Säure eine Konzentration von 10 bis 60 % aufweist.
43. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 41 oder 42, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolisierte Verbindung mit zumindest einer Mineralsäure, ausgewählt aus
- 15 Salpetersäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure und Salzsäure oder einer Kombination dieser Säuren behandelt wird.
44. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine anorganische Komponente, welche eine Korngröße von 1 bis 10000 nm
- 20 aufweist in einem Sol suspendiert wird.
45. Verfahren nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und Metallmischverbindungen mit
- 25 zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, suspendiert wird.
46. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 44 oder 45, dadurch gekennzeichnet, daß eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung aus den Oxiden der
- 30 Nebengruppenelemente oder den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweist, suspendiert wird.

47. Verfahren nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Cr, Nb, Mo, W, Mn, Fe, Ce, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi ausgewählt werden.
- 5 48. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 44 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß der Massenanteil der suspendierten Komponente dem 0,1 bis 500-fachen der eingesetzten hydrolysierten Verbindung entspricht.
- 10 49. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 48, dadurch gekennzeichnet, daß die auf oder im oder auf und im Träger vorhandene Suspension durch Erwärmen des Verbundes auf 50 bis 1000 °C verfestigt wird.
50. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbund für 10 min. bis 5 Stunden einer Temperatur von 50 bis 100 °C ausgesetzt wird.
- 15 51. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbund für 1 Sekunde bis 10 Minuten einer Temperatur von 100 bis 800 °C ausgesetzt wird.
- 20 52. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 49 bis 51, dadurch gekennzeichnet, daß das Erwärmen mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme, erfolgt.
- 25 53. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 49 bis 51, dadurch gekennzeichnet, daß das Erwärmen unter Nutzung des Trägermaterials als elektrische Widerstandheizung erfolgt.
- 30 54. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 53, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfestigen der Suspension dadurch erreicht wird, daß die Suspension auf oder in oder aber auf und in einen vorgewärmten Träger gebracht wird.
55. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h

bis 1 m s zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf oder in oder auf und in den Träger bringt und zumindest eine weitere Apparatur, welche das zum Verfestigen der Suspension auf oder in oder auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, durchläuft und der so hergestellte Verbundwerkstoff auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird

56 Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 31 bis 55, dadurch gekennzeichnet, daß eine ungesinterte keramische oder anorganische Schicht auf einen Träger aufgebracht wird und durch Erhitzen auf diesem Träger verfestigt wird.

57 Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 als Filter zur Auftrennung von Stoffgemischen.

58 Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 als Filter zur Auftrennung von Flüssigkeitsgemischen, Gasmischen, zumindest eine Flüssigkeit und zumindest ein Gas enthaltenden Gemischen, zumindest einen Feststoff und zumindest eine Flüssigkeit enthaltenden Gemischen und zumindest ein Gas und zumindest einen Feststoff oder zumindest eine Flüssigkeit oder ein Gas enthaltenden Gemischen.

59 Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 als Filter in druckbetriebenen Auftrennprozessen.

60 Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 als Membran zur Mikrofiltration, Ultrafiltration oder Nanofiltration.

61 Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 in katalytischen Prozessen.

62 Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 als formselektive Membran.

63 Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 als

formselektive Membran in einem Wickelmodul.

64. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 als formselektive Membran in einem Flachmodul.

5

65. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 als Diaphragma oder Batterieseparator.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: onal Application No

PCT/EP 93/05939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D71/02 B01D53/22 B01J35/06 B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -	US 5 376 442 A (DAVIDSON ALEXANDER P ET AL) 27 December 1994 cited in the application	1-10, 12-21, 24-29, 31-37, 44-47, 49,54, 57,60, 63,64
A	see column 1, line 42 - column 3, line 50; claims 6,9,10 see column 4, line 19 - line 21 see column 5, line 3 - line 5 see column 6, line 18 - line 23	23,30, 40,48, 55,56, 58,59,62
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 1999

Date of mailing of the international search report

05/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05939

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

	Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 00198 A (PENTH BERND) 4 January 1996 cited in the application	1-3,5-7, 12,18, 20,21, 31-39, 41-43, 49-52, 56-61
A	see page 3, paragraph 1; claims 1,4,5 ----	40,62-65
X	EP 0 332 789 A (CERAMIQUES TECH SOC D) 20 September 1989	1,5,6, 18,28, 31-33, 35-39, 56-58
A	see page 1, line 41 - line 45 see page 2, line 38 - column 58; claims 1,6,7	2,3, 49-52, 60,62
X	EP 0 263 468 A (CERAMIQUES TECH SOC) 13 April 1988	1-3,6,9, 18,20, 21,28, 31-34, 36-39, 50,56-58
A	see column 2, line 52 - column 3, line 18 ----	51,52
X	EP 0 778 076 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 11 June 1997	1-6,9, 18, 20-22, 28, 31-33, 36,37, 41,49, 51,56, 57,60, 62-64
A	see page 2, line 56 - page 3, line 24	38-40, 42,43, 52,58
A	US 4 923 608 A (FLOTTMANN THOMAS ET AL) 8 May 1990 see abstract -----	1,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/05939

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5376442 A	27-12-1994	US 5605628 A	25-02-1997
		AU 610803 B	23-05-1991
		AU 3509389 A	30-11-1989
		AU 619549 B	30-01-1992
		AU 3509589 A	30-11-1989
		CA 1336872 A	05-09-1995
		CA 1338853 A	21-01-1997
		CN 1038776 A, B	17-01-1990
		DK 249689 A	25-11-1989
		EP 0344961 A	06-12-1989
		EP 0348041 A	27-12-1989
		JP 2099126 A	11-04-1990
		JP 2035917 A	06-02-1990
		US 4935139 A	19-06-1990
		AT 165250 T	15-05-1998
		AU 5046690 A	05-09-1990
		DE 69032270 D	28-05-1998
		DE 69032270 T	03-12-1998
		EP 0474634 A	18-03-1992
		WO 9009231 A	23-08-1990
WO 9600198 A	04-01-1996	DE 4421978 A	04-01-1996
		DE 4437767 A	25-04-1996
		DE 4439722 A	15-05-1996
		EP 0766657 A	09-04-1997
EP 0332789 A	20-09-1989	CA 1332215 A	04-10-1994
		JP 1262902 A	19-10-1989
		JP 2537657 B	25-09-1996
		AU 593730 B	15-02-1990
		AU 1386588 A	23-11-1994
		DE 3887979 D	31-03-1994
		DE 3887979 T	01-06-1994
		ES 2050716 T	01-06-1996
EP 0263468 A	13-04-1988	FR 2604920 A	15-04-1988
		CA 1322134 A	14-09-1993
		DK 529587 A	11-04-1988
		GR 3001383 T	11-09-1992
		JP 2637744 B	06-08-1997
		JP 63104607 A	10-05-1988
		US 4946592 A	07-08-1990
		US 5059366 A	22-10-1991
EP 0778076 A	11-06-1997	FR 2742070 A	13-06-1997
		JP 9173799 A	08-07-1997
US 4923608 A	08-05-1990	DE 3742770 A	29-06-1989
		DE 3887121 D	24-02-1994
		EP 0325752 A	02-08-1989
		JP 2043927 A	14-02-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D71/02 B01D53/22 B01J35/06 B01D39/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 376 442 A (DAVIDSON ALEXANDER P ET AL) 27. Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt	1-10, 12-21, 24-29, 31-37, 44-47, 49, 54, 57, 60, 63, 64
A	siehe Spalte 1, Zeile 42 - Spalte 3, Zeile 50; Ansprüche 6, 9, 10 siehe Spalte 4, Zeile 19 - Zeile 21 siehe Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 5 siehe Spalte 6, Zeile 18 - Zeile 23	23, 30, 40, 48, 55, 56, 58, 59, 62
	---	-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Faria, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 00198 A (PENTH BERND) 4. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt	1-3,5-7, 12,18, 20,21, 31-39, 41-43, 49-52, 56-61 40,62-65
A	siehe Seite 3, Absatz 1; Ansprüche 1,4,5 ---	
X	EP 0 332 789 A (CERAMIQUES TECH SOC D) 20. September 1989	1,5,6, 18,28, 31-33, 35-39, 56-58
A	siehe Seite 1, Zeile 41 - Zeile 45 siehe Seite 2, Zeile 38 - Spalte 58; Ansprüche 1,6,7 ---	2,3, 49-52, 60,62
X	EP 0 263 468 A (CERAMIQUES TECH SOC) 13. April 1988	1-3,6,9, 18,20, 21,28, 31-34, 36-39, 50,56-58 51,52
A	siehe Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 18 ---	
X	EP 0 778 076 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 11. Juni 1997	1-6,9, 18, 20-22, 28, 31-33, 36,37, 41,49, 51,56, 57,60, 62-64 38-40, 42,43, 52,58
A	siehe Seite 2, Zeile 56 - Seite 3, Zeile 24 ---	
A	US 4 923 608 A (FLOTTMANN THOMAS ET AL) 8. Mai 1990 siehe Zusammenfassung -----	1,11

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05939

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5376442 A	27-12-1994	US 5605628 A	25-02-1997
		AU 610803 B	23-05-1991
		AU 3509389 A	30-11-1989
		AU 619549 B	30-01-1992
		AU 3509589 A	30-11-1989
		CA 1336872 A	05-09-1995
		CA 1338853 A	21-01-1997
		CN 1038776 A,B	17-01-1990
		DK 249689 A	25-11-1989
		EP 0344961 A	06-12-1989
		EP 0348041 A	27-12-1989
		JP 2099126 A	11-04-1990
		JP 2035917 A	06-02-1990
		US 4935139 A	19-06-1990
		AT 165250 T	15-05-1998
		AU 5046690 A	05-09-1990
		DE 69032270 D	28-05-1998
		DE 69032270 T	03-12-1998
		EP 0474634 A	18-03-1992
		WO 9009231 A	23-08-1990
WO 9600198 A	04-01-1996	DE 4421978 A	04-01-1996
		DE 4437767 A	25-04-1996
		DE 4439722 A	15-05-1996
		EP 0766657 A	09-04-1997
EP 0332789 A	20-09-1989	CA 1332215 A	04-10-1994
		JP 1262902 A	19-10-1989
		JP 2537657 B	25-09-1996
		AU 593730 B	15-02-1990
		AU 1386588 A	23-11-1994
		DE 3887979 D	31-03-1994
		DE 3887979 T	01-06-1994
		ES 2050716 T	01-06-1996
EP 0263468 A	13-04-1988	FR 2604920 A	15-04-1988
		CA 1322134 A	14-09-1993
		DK 529587 A	11-04-1988
		GR 3001383 T	11-09-1992
		JP 2637744 B	06-08-1997
		JP 63104607 A	10-05-1988
		US 4946592 A	07-08-1990
		US 5059366 A	22-10-1991
EP 0778076 A	11-06-1997	FR 2742070 A	13-06-1997
		JP 9173799 A	08-07-1997
US 4923608 A	08-05-1990	DE 3742770 A	29-06-1989
		DE 3887121 D	24-02-1994
		EP 0325752 A	02-08-1989
		JP 2043927 A	14-02-1990